#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# ) TERRE BUILDER IN BRENTE HERN BERK BERK BERK BUR IN DER BERKE BERKE BUILD BUILD BIN BERKEN BERK HER FERE

#### (43) 国際公開日 2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

#### **PCT**

## (10) 国際公開番号 WO 2004/088683 A1

(51) 国際特許分類7:

H01F 41/02, 1/04, 7/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/002738

(22) 国際出願日:

2004年3月4日 (04.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-096866 2003年3月31日(31.03.2003)

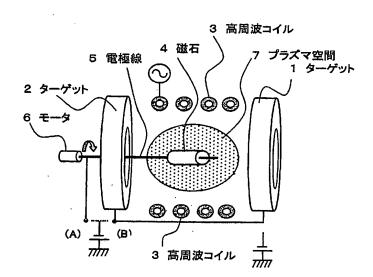
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県 川口市本町 4 - 1 - 8 Saitama (JP). 株式会社NEO-MAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪 府大阪市中央区北浜 4 丁目 7番 1 9号 Osaka (JP).

- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 町田 憲一 (MACHIDA, Kenichi) [JP/JP]; 〒 5620023 大阪府箕面市粟生間谷西 1 丁目 4 番地グリーンヒル東箕面 5 棟 4 0 1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 俊治 (SUZUKI, Shunji) [JP/JP]; 〒4371216 静岡県磐田 郡福田町一色 9 4番地 Shizuoka (JP). 坂口 英二 (SAKAGUCHI, Eiji) [JP/JP]; 〒6210806 京都府亀岡市

/続葉有/

(54) Title: MINUTE HIGH-PERFORMANCE RARE EARTH MAGNET FOR MICROMINI PRODUCT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法



- 1...TARGET
- 2...TARGET
- 3...HIGH-FREQUENCY COIL
- 4...MAGNET
- **5...ELECTRODE WIRE**
- 6...MOTOR
- 7...PLASMA SPACE

(57) Abstract: It is intended to obtain a high-performance rare earth magnet, especially to provide effective means for fabricating a rare earth magnet of tiny volume and a micromotor including the same. In particular, a minute high-performance rare earth magnet for micromini products, formed by machining of magnet block materials, which rare earth magnet exhibits a ratio of surface area/volume of 2 mm<sup>-1</sup> or greater, having a volume of 100 mm<sup>3</sup> or less and exhibits a magnetic characteristic of 280 kJ/m3 or greater (BH)max through reforming of parts degenerated and damaged by the machining by diffusion and infiltration of a rare earth metal from the magnet surface into the magnet interior to at least a depth corresponding to the radius of crystal grains exposed on the outermost surface of the rare earth R metal or R-metal-containing alloy having been vaporized or converted to fine particles through physical means in a vacuum vessel is caused to three-dimensionally come by flying onto the magnet surface to thereby form a film, and there is carried out diffusion and infiltration of R metal from the magnet surface into the magnet interior to at least a depth corresponding to the radius of crystal grains exposed on the outermost surface of the magnet.

(57) 要約: 高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータの製作に有効な手

段を提供すること。 磁石ブロック素材の機械加工により形成された希土類磁石であって、該磁石は、表面積/体積の比が2mm<sup>-1</sup>以上で、

余部町前川原37番地の11 Kyoto (JP). 石垣 尚幸 (ISHIGAKI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5202271 滋賀県大津 市稲津3丁目10番9号 Shiga (JP).

- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈 川県横浜市磯子区中原 4 - 2 6 - 3 2 - 2 1 1 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
- SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

#### 一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

かつ体積が100mm³以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部に希土類金属を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して(BH)maxが280kJ/m³の以上の磁気特性を有する超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。該滅圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を、該磁石の表面に3次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属を磁石表面から拡散浸透させる。

#### 明 細 書

1 超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法

## 技術分野

本発明は、NdーFeーB系又はPrーFeーB系などの希土類磁石、特に、超小型モータなどの超小型製品用の微小、高性能希土類磁石とその製造方法に関する。

#### 背景技術

- NdーFeーB系の希土類焼結磁石は、永久磁石の中でも最も高性能磁石として知られており、ハードデスクドライブのボイスコイルモータ (VCM) や磁気 断層撮影装置 (MRI) 用の磁気回路などに幅広く使用されている。また、この 磁石は内部組織がNd2Fe14B主相の周りを薄いNdリッチ副相が取り囲んだ ミクロ組織を持つことによって保磁力を発生させ、高い磁気エネルギー積を示すことが知られている。
- 一方、焼結磁石を実際のモータ等に使用する場合には、研削加工によって最終的な寸法と同心度(concentricity)などを得ることが実際行われているが、この際に微小な研削クラックや酸化などによって磁石表面層のNdリッチ相が損傷を受け、その結果として磁石表面部分の磁気特性が磁石内部の数分の1にまで低下してしまう。
- 20 この現象は、特に、体積に対する表面積比率が大きな微小磁石において著しく、

 1 例えば、(BH)maxが360kJ/m³である一辺が10mmの角ブロック磁石を 1×1×2mmに切断・研削した場合、(BH)maxは240kJ/m³程度に低下 し、Nd-Fe-B系希土類磁石本来の特性が得られない。

Nd-Fe-B系焼結磁石のこのような欠点を改善するため、機械加工によって生じた変質層を、機械的研磨や化学的研磨で除去する方法が提案されている(例えば、特許文献1)。また、研削加工した磁石表面に希土類金属を被着して拡散熱処理をする方法が提案されている(例えば、特許文献2)。また、Nd-Fe-B系磁石表面にSmCo膜を形成する方法が見られる(例えば、特許文献3)。

10 特許文献1 特開平9-270310号公報

特許文献2 特開昭62-74048号(特公平6-63086号)公報

特許文献3 特開2001-93715号公報

#### 発明の開示

5

15 上記の特許文献1記載の方法は、変質層はおよそ10μm以上と推定されるため研磨に時間がかかること、高速研磨をすると変質層を新たに生じてしまうこと、さらに、化学研磨では酸液が焼結磁石の空孔に残存して腐食痕を発生しやすいこと、等の問題があった。

特許文献 2 には、焼結磁石体の被研削加工面の加工変質層に希土類金属薄膜層 20 を形成し、拡散反応により改質層を形成することが開示されているが、具体的に は長さ 2 0 mm×幅 5 mm×厚み 0. 1 5 mmの薄い試験片にスパッタ膜を形成した実験結果が記載されているだけで、得られる (BH) max は高々 2 0 0 kJ/

1  $m^3$ である。

5

10

15

近年、例えば、携帯電話用振動モータには外径約2mmのNd-Fe-B系円筒状焼結磁石が多く使用されているが、その磁気特性を実測すると(BH)maxは230kJ/m³前後であるため、振動強度を低下させずにさらに小型化することが困難である。さらに、今後マイクロロボットや体内診断用マイクロモータに要求される高出力・超小型アクチュエータへの適用は一層難しい状況にある。

本発明では、上記のような従来技術の問題を解決し、高性能な希土類磁石を得ることを目的とし、特に、小体積の希土類磁石、及びそれを用いた超小型モータの製作に有効な手段を提供することを目的とする。

本発明者らは、焼結磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工した微小磁石を製造する際の加工損傷による磁気特性の劣化について鋭意調査と対策実験を重ねた結果、希土類磁石本来の磁気特性を回復させた超小型製品用の微小、高性能希土類磁石の開発に成功した。

20 すなわち、本発明は、(1)磁石ブロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、 研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤 形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積/体 1 積の比が2mm<sup>-1</sup>以上で、かつ体積が100mm³以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属(但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上)を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して(BH)maxが280kJ/m³の以上の磁気特性を有することを特徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石、である。

また、本発明は、(2)該磁石がNd-Fe-B系又はPr-Fe-B系であり、R金属がD y ZはT b であることを特徴とする上記(1)の微小、高性能希土類磁石、である。

- 10 また、本発明は、(3) 磁石ブロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽内に支持し、該減圧槽内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化したR金属又はR金属を含む合金(但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上)を、該磁石の表面の全部又は一部に3次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属を磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質することを特徴とする上記(1)又は(2)の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。
- 20 また、本発明は、(4)上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする上 記(3)記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は、(5)物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置したR金属又

はR金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又はR金属又はR金属を含む合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする上記(3)又は
 (4)の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

また、本発明は、(6)所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間に該希土類磁石を回転又は転動(tumbling)自在に保持してスパッタリングすることにより該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする上記(5)の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

10 また、本発明は、(7)対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで延びる電極線を配置し、穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させながら微粒子化したR金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする上記(6)の微小、高性能希土類 0 磁石の製造方法、である。

また、本発明は、(8)対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁石の中心軸方向と同心状(concentrically)に配置した輪状ターゲットであることを特徴とする上記(7)の微小、高性能希土類磁石の製造方法、である。

(作用)

20 磁石ブロックを切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工すると、磁石表面 部は変質損傷し、磁気特性が低下する。この変質損傷した表面を有する磁石表面 にY及びNdを始めとしてDy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一

*15* 

20

種以上の単独又は各金属を相当量含有する合金を成膜して磁石内部に拡散させると、例えば、Nd-Fe-B系希土類磁石についてみると、これらの希土類金属はNd2Fe14B主相及びNdリッチ粒界相のNdと同種の希土類金属であるためにNdと親和性が良く、Ndリッチ相と主に反応して機械加工によって変質損
 傷した部分を容易に修復し磁気特性を回復する機能を果たす。

また、これらの希土類金属の一部が拡散によってNd2Fe14B主相に入り込んでNd元素と置換した場合には、いずれの希土類金属も主相の結晶磁気異方性を増加させ、保磁力が増加して磁気特性を回復させる働きを有している。特に、Tbが主相のNd元素を全て置換したTb2Fe14Bの室温における結晶磁気異方性は、Nd2Fe14Bの約3倍であるために大きな保磁力が得られ易い。PrーFe-B系磁石についても同様な回復機能が得られる。

本発明において、表面改質による磁気特性の回復は希土類磁石の大きさにとらわれないが、体積が小さい磁石ほど、また、体積に対する表面積比の大きい磁石

15

20

1 ほど顕著な効果を示す。本発明者らのNd-Fe-B系焼結磁石のサイズと磁気 特性についてのこれまでの研究によれば、磁石サイズがおよそ2mm角ブロック 以下になると、減磁曲線(demagnetization curve)の角型性(rectangularity)が 悪くなって保磁力の低下を生じることが明らかになっている。

このサイズにおいては、磁石体積が8mm3で表面積/体積比が3mm-1であ ることが簡単に計算される。また、円筒形状磁石の場合には、表面積/体積比が さらに増加することになり角型性や保磁力の低下が著しくなる。例として、市販 の携帯電話用振動モータに搭載されている磁石の外径、内径、長さはそれぞれ2 . 5 mm、1 mm、4 mm程度であり、その体積は約16. 5 mm3に相当する。 したがって、表面積/体積比が2mm-1以上で、より好ましくは3mm-1以上

10 . で、かつ体積がおよそ $100 \,\mathrm{mm}^3$ 以下、さらには $20 \,\mathrm{mm}^3$ 以下の小型磁石にお いては、特に表面改質による効果が著しく、市販の振動モータに搭載されている Nd-Fe-B系磁石の(BH)maxがおよそ240kJ/m³に対して、本発明 においては、280kJ/m³以上、例えば300~360kJ/m³の高いレベ ルの値が得られる。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、機械加工によって変質損傷した磁石表面に希土類金属 を成膜して拡散することにより、変質損傷した磁石表面層のNd等の希土類金属 リッチ相を修復し、磁気特性を十分に回復させることができる。また、その結果 として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータの実現が可能になる。

#### 図面の簡単な説明

1 第1図は、本発明の方法に好適に使用できる3次元スパッタ装置のターゲット 周辺の模式図である。第2図は、本発明試料(1)と(3)、及び比較例試料 (1)の減磁曲線を示すグラフである。第3図は、Dy成膜後に熱処理した本発 明試料(2)のSEM像(a:反射電子像、b;Dy元素像)を示す図面代用写 真である。第4図は、本発明及び比較例試料の、磁石試料寸法と(BH)maxの関係 図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の微小、高性能希土類磁石の製造方法を製作工程にしたがって更 10 に詳しく説明する。

本発明の方法で用いる希土類磁石ブロック素材は、原料粉末の焼結法や原料粉末をホットプレスした後に熱間塑性加工法によって製作されたものである。これらの希土類磁石ブロック素材を切断、穴あけ、研削、研磨等により機械加工して穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱や角柱形状の微小磁石を製作する。これにより、表面積/体積の比が2mm<sup>-1</sup>以上で、かつ体積が100mm<sup>3</sup>以下の微小磁石を製作する。微小磁石として好適な合金系としては、Nd-Fe-B系やPr-Fe-B系などが代表的なものとして例示される。なかでも、Nd-Fe-B系焼結磁石は最も磁気特性が高いにもかかわらず機械加工による特性低下が大きいものである。

20 変質損傷した表面を有する磁石表面に成膜する金属は、磁石を構成するNd等 の希土類金属リッチ相の修復強化を目的とするために、Y及びNdを始めとして Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類金属の一種以上の単独又はY、Nd、

Dy、Pr、Ho、Tbなどの希土類金属を相当量含有する合金、例えば、Nd −Fe合金やDy-Co合金等を用いる。

磁石表面への成膜法については特に限定されるものではなく、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、レーザーデポジション等の物理的成膜法や、CVDやMO-CVD等の化学的気相蒸着法、及びメッキ法などの適用が可能である。但し、成膜ならびに加熱拡散の各処理においては、10-7Torr以下ならびに酸素、水蒸気等の大気由来ガスが数十ppm以下の清浄雰囲気内で行うことが望ましい。

R金属を加熱により磁石表面から拡散浸透させる際の雰囲気が、通常入手され 10 る高純度アルゴンガス程度の純度の場合は、アルゴンガス内に含まれる大気由来 ガス、すなわち、酸素、水蒸気、二酸化炭素、窒素等により、該磁石加熱時に表面に被着させたR金属が、酸化物、炭化物、窒化物となり、効率よく内部組織相まで拡散到達しないことがある。従って、R金属の加熱拡散時の雰囲気に含まれる大気由来不純物ガス濃度を50ppm程度以下、望ましくは10ppm程度以 下とするのが望ましい。

円筒や円盤などの形状をした微小磁石の表面の全部又は一部に極力均一な膜を 形成するには、複数のターゲットから磁石表面に3次元的に金属成分を成膜させ るスパッタリング法、又は金属成分をイオン化させて、静電気的な吸引強被着特 性を利用して成膜させるイオンプレーティング法が特に有効である。

20 また、スパッタリング作業における希土類磁石のプラズマ空間内の保持については、一個あるいは複数個の磁石を線材や板材で回転自在に保持する方法や、複数個の磁石を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用することがで

10

15

20

1 きる。このような保持方法により三次元的に微小磁石の表面全体に均一な膜を形成することができる。

上記の成膜用希土類金属は、磁石表面に単に被覆されているだけでは磁気特性の回復が認められないため、成膜した希土類金属成分の少なくとも一部が磁石内部に拡散してNdなどの希土類金属リッチ相と反応していることが必須である。このため、通常は成膜した後に500~1000℃において短時間の熱処理を行って成膜金属を拡散させる。スパッタリングの場合には、スパッタリング時のRF及びDC出力を上げて成膜することにより成膜中の磁石を上記温度範囲、例えば800℃位にまで上昇させることができるため、実質的に成膜させながら同時に拡散を行うこともできる。

第1図に、本発明の製造方法を実施するのに好適な3次元スパッタ装置の概念を示す。第1図において、輪状をした成膜金属からなるターゲット1およびターゲット2を対向させて配置し、その間に水冷式の銅製高周波コイル3を配置する。円筒形状磁石4の筒内部には、電極線5が挿入されており、該電極線5はモータ6の回転軸に固定されて円筒形状磁石4を回転できるように保持している。穴のない円柱や角柱形状磁石の場合は、複数個の磁石製品を金網製の籠に装填して転動自在に保持する方法を採用できる。

ここで、円筒形状磁石4の筒内部と電極線5との回転時の滑り防止のために、電極線5は微細な波形にねじられて筒内部に接触している。微小磁石の重さは数十mg程度なので電極線5と円筒形状磁石4との回転時の滑りはほとんど起きない。

さらに、陰極切り替えスイッチ(A)により円筒形状磁石4の逆スパッタが実

加可能な機構を有している。逆スパッタ時は電極線5を通じて磁石4を負電位にして、磁石4の表面のエッチングをする。通常スパッタ作業時はスイッチ(B)に切り替えて行う。通常スパッタ時は電極線5に電位を与えずにスパッタ成膜をするのが一般的であるが、成膜する金属の種類や膜質制御のため、場合によっては電極線5を通じて磁石4に正のバイアス電位を与えてスパッタ成膜をすることもある。通常スパッタ中は、Arイオンとターゲット1、2から発生する金属粒子、及び金属イオンが混在したプラズマ空間7を形成して、円筒形状磁石4の表面の上下左右前後から3次元的に金属粒子が飛来して成膜される。

このような方法で成膜した磁石は、成膜しながら拡散させていない場合は、ス 10 パッタ装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに 大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に 装填して膜を磁石内部に拡散させるために熱処理を行う。

なお、一般に希土類金属は酸化され易いため、成膜後の磁石表面にNiやAlなどの耐食性金属や撥水性のシラン系被膜を形成して実用に供することが望ましい。また、改質表面金属がDyやTbの場合にはNdと比較して空気中での酸化進行が著しく遅いため、磁石の用途によっては耐食性被膜を設けることを省略することも可能である。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例にしたがって詳細に説明する。

#### 20 (実施例1)

 $N d_{12.5}$ F e 78.5 C o 1 B 8組成の合金インゴットからストリップキャスト法によって厚さ0. 2  $\sim$  0. 3 mmの合金薄片を製作した。次に、この薄片を容器内に

15

20

充填し、500kPaの水素ガスを室温で吸蔵させた後に放出させることにより、 大きさ約0.15~0.2mmの不定形粉末を得て、引き続きジェットミル粉砕をして粒径約3μmの微粉末を製作した。

この微粉末にステアリン酸カルシウムを0.05wt%添加混合した後に磁界中プレス成形をし、真空炉に装填して1080℃で1時間焼結をして、18mm角の立方体磁石ブロック素材を得た。

次いで、この立方体磁石ブロック素材に砥石切断と外径研削、及び超音波穴あけ加工をして外径1mm、内径0.3mm、長さ3mmの円筒形状磁石を製作した。この状態のままのものを比較例試料(1)とした。体積2.14mm³、表面積13.67mm²、表面積/体積の比は6.4mm<sup>-1</sup>である。

次に、第1図に示す3次元スパッタ装置を用い、この円筒形状磁石表面へ金属膜を成膜した。ターゲットとして、ディスプロシウム(Dy)金属を用いた。円筒形状磁石の筒内部には、電極線として直径0.2mmのタングステン線を挿入させた。用いた輪状ターゲットの大きさは、外径80mm、内径30mm、厚さ20mmとした。

実際の成膜作業は以下の手順で行った。上記円筒形状磁石の筒内部にタングステン線を挿入してセットし、スパッタ装置内を5×10<sup>-5</sup>Paまで真空排気した後、高純度Arガスを導入して装置内を3Paに維持した。次に、陰極切り替えスイッチを(A)側にして、RF出力20WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行って磁石表面の酸化膜を除去した。続いて、切り替えスイッチを(B)側にして、RF出力80WとDC出力120Wを加えて6分間の通常スパッタを行った。

10

15

得られた成膜磁石は、装置内を大気圧に戻した後にスパッタ装置に連結したグローブボックスに大気に触れずに移送して、同じく該グローブボックス内に設置した小型電気炉に装填して初段を700~850℃で10分間、2段目を600℃で30分間の熱処理を行った。これらを本発明試料(1)~(4)とした。なお、熱処理における磁石の酸化を防止するため、グローブボックス内は精製Arガスを循環させ、酸素濃度を2ppm以下に、露点を-75℃以下に維持した。

各試料の磁気特性は、4.8 MA/mのパルス着磁を印加した後に振動試料型磁力計を用いて測定した。表1に、各試料の磁気特性値を、第2図に、比較例試料(1)及び本発明試料(1)と(3)の減磁曲線を抜粋して示す。

表1から明らかなように、Dy金属成膜とその後の熱処理によって本発明試料 はいずれも比較例試料より高い最大エネルギー積BHmaxを示し、特に、試料

(3) においては比較例試料 (1) と比較して38%の回復が認められた。この理由は、機械加工によって損傷を受けたNdリッチ層が修復強化されたことによると推察され、その結果として、第2図の減磁曲線の形状から明らかなように、未処理の比較例試料と比較して表面改質された本発明試料の角型性 (Hk/Hcj)が著しく改善されている。ここで、Hkは、減磁曲線上において磁化の値が残留磁化の90%に相当するときの磁界を意味する。

# <sup>1</sup> (表1)

5

15

	初段温度	(BH)max	Br	Hcj	Hk/Hcj
試料名	(℃)	(kJ/m <sup>8</sup> )	(T)	(MA/m)	(%)
比較例試料(1)		247	1. 31	1.07	2 3
本発明試料(1)	700	283	1. 33	1. 27	5 4
本発明試料 (2)	750	304	1. 34	1. 31	6 8
本発明試料(3)	800	341	1. 35	1.34	7 6
本発明試料(4)	850	3 3 7	1. 33	1.38	77

上記測定後の試料についてDy膜の観察を行った。まず、本発明試料(1)について、樹脂に埋め込み研磨した後に硝酸アルコールで軽くエッチングをし、500倍の光学顕微鏡で観察した。その結果、約2μmの皮膜が試料の外周全面に均一に形成されていることがわかった。

また、本発明試料 (2) については、分析型走査型電子顕微鏡を用いて磁石の内部構造を観察した。その結果、第3図(a)の反射電子像に示すように、試料表面部はDy成膜とその後の熱処理によって内部と異なった構造を呈していた。また、第3図(b)のDy元素像によれば、表面層に高濃度のDyが存在すると同時に、試料内部にもDy元素が拡散浸透していることがわかり、拡散深さはおよそ10μmであることがわかった。なお、像中央部に見られるDy高濃度箇所は研磨時に剥がれた表層が一部転写したためと推測される。

## (実施例2)

20実施例1において製作した外径1mm、内径0.3mm、長さ3mmの円筒形状磁石に、Nd、Dy、Pr、Tb、及びAlの各金属をそれぞれ成膜した。ここでNdとAlのターゲット寸法は、実施例1のDyと同じく外径80mm、内

1 径30mm、厚さ20mmとし、PrとTbターゲットは、上記A1ターゲットの試料に対向する面にのみ厚さ2mmの各金属を貼付固定して製作した。

Nd金属ターゲットを3次元スパッタ装置に取り付けた後、円筒形状磁石をタングステン電極線に2個セットし、Nd金属を磁石表面に成膜した。同様に他の金属を成膜した。成膜作業は、装置内にArガスを導入して装置内圧力を3Paに維持し、RF出力20WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行い、続いてRF出力100WとDC出力200Wを加えて5分間スパッタを行った。

各金属皮膜の厚さは、磁石 2 個の内 1 個を樹脂に埋め込んで顕微鏡観察した結果、A 1が3.5  $\mu$ m、希土類金属は2.5~3  $\mu$ mの範囲であった。一方、他の磁石はグローブボックス内の小型電気炉に装填し、800℃で10分間と600℃で30分間の拡散熱処理を行って本発明試料(5)から(8)、及び比較例試料(2)とした。

なお、比較例試料(1)は表1より再掲載し、比較例試料(3)はNdを成膜したまま熱処理を施さない試料である。得られた磁石試料の磁気特性を表2に示す。表2から明らかなように、成膜金属がA1の場合には金属膜のない比較例試料(1)とほぼ同等の磁気特性であり、表面改質の効果が見られない。また、比較例試料(3)は拡散熱処理を実施しないために拡散層が形成されず、磁気特性の回復はみられない。一方、本発明試料はいずれも保磁力Hcjと最大エネルギー積BHmaxが大幅に回復した。

1 0

## 1 (表 2)

5

試	料	名	成膜金属	(BH)max	Br	Hcj	Hk/Hcj
		<b>7</b> ⊒	<b>PXII天亚</b> 海	(kJ/m <sup>8</sup> )	(T)	(MA/m)	(%)
比較	例試料	(1)		247	1. 31	1.07	2 3
比較	例試料	(2)	Αl	2 4 3	1.30	1.05	3 1
比較	例試料	(3)	N d	249	1. 29	1.09	2 5
本発	明試料	(5)	Νd	3 5 2	1. 35	1. 25	7 4
本発	明試料	(6)	Dу	358	1. 33	1. 43	77
本発	明試料	(7)	Рr	3 5 5	1.36	1.34	7 2
本発	明試料	(8)	Тb	366	1. 34	1. 58	8 1

#### (実施例3)

10 Nd12Dy2.5Fe76.5Co1B8組成の焼結磁石ブロックを、切断、研削、及び穴あけをして、外径10mm、内径3mm、長さ1.4mmの円盤形状磁石を製作した。体積100mm³、表面積200mm²、表面積/体積の比は2.0mm⁻¹である。その表裏面にTb膜を形成した。スパッタリング条件は、RF出力40WとDC出力2Wを加えて10分間の逆スパッタを行った後、RF出力150WとしてDC出力を100~800Wまで可変させてスパッタ条件の異なる磁石を製作した。

ここで成膜したTb膜厚は、予めDC出力と膜厚との関係を調べた後に実施して、100Wのときに20分間、800Wのときに5分間として、いずれの磁石の成膜厚さもおよそ3μmとなるようにスパッタ時間の制御をした。また、本実施例においては成膜後の拡散熱処理を実施せずに、成膜時の磁石試料の温度上昇によりTb金属の熱拡散を意図した。成膜時の試料温度はDC出力の増加にしたがって上昇し、DC出力が600Wのときに試料の赤熱が認められたため、この

15

1 ときの温度が約700℃と推定された。Tb金属の拡散深さは、磁気特性測定後 に各試料を埋め込んで分析型走査電子顕微鏡を用い、Tb元素像の磁石試料表面 からの分布状況から測定した。

得られた磁石試料の磁気特性を表3に示す。表3から明らかなようにDC出力・・ の増加にしたがって試料加熱が起こり、拡散深さ t が 3 μ m以上の本発明試料 ( 9)~(13)において287kJ/m³(約36MGOe)以上の高いエネル ギー積が得られた。一方、試料加熱が不充分と推測される比較例試料 (4)~( 6) は、Tb金属の磁石中への拡散がほとんど認められないため低い値にとどま っている。このように、スパッタ条件を適宜選択することによってTb金属の磁 10 石中への拡散を成膜と同時に行って、後の熱処理工程を省略することもできる。 (表3)

試料名	DC出力 (W)	t (μm)	(BH)max (kJ/m <sup>8</sup> )	Br (T)	Hej (MA/m)
比較例試料(4)	100	0	234	1. 28	1.21
比較例試料 (5)	200	0	237	1. 27	1. 22
比較例試料(6)	300	1	2 4 5	1. 28	1. 25
本発明試料 (9)	400	3	287	1.30	1.48
本発明試料(10)	500	7	3 2 1	1. 32	1.56
本発明試料(11)	600	1 0	3 3 0	1. 33	1.63
本発明試料(12)	700	1 6	3 4 1	1. 33	1.67
本発明試料(13)	800	3 5	3 3 5	1. 32	1. 68

#### 20 (実施例4)

Nd12.5Fe78.5Co1B8組成の合金から、実施例1と同様の工程で外径5.2 mm、内径1.9mm、厚さ3mmの円盤形状をした焼結磁石を製作した。この

15

20

磁石に外径研削と内径研削加工を施した後、平面研削盤を使用して外径5mm、 1 内径2mm、厚さが0.1mm、0.2mm、0.5mm、0.8mm、1.2 mm、1.8mmの各種寸法の円盤状磁石を得た。体積は約2mm³~30mm³、 表面積/体積の比は約21mm-1~2mm-1の範囲である。

これらの磁石をステンレス鋼電極線に通して保持し、神港精機製のアーク放電 型イオンプレーティング装置に取り付けた。そして、装置内を1×10-4Paま で真空排気した後に高純度Aェガスを導入して装置内を2Paに維持した。上記 ステンレス鋼線に-600Vの電圧を印加して20rpmで回転させながら、電 子銃によって溶解蒸発させ、かつ熱電子放射電極とイオン化電極によってイオン 10 化したDy粒子を、15分間磁石表面に堆積させて膜厚2μmの磁石試料を製作 した。

次に、この試料をグローブボックス内の小型電気炉に装填して、初段目を85 0℃で10分間、2段目を550℃で60分間の拡散熱処理を行って、試料厚さ 0.1mmの本発明試料(14)から厚さ1.8mmの本発明試料(19)とし た。なお、研削加工後の磁石を厚さ順に比較例試料 (7)~(12)とした。

第4図に、これら試料の厚さ寸法、表面積/体積の比、体積をパラメータにし たときの磁気特性(BH)maxの結果を示す。第4図より、Dy金属を成膜して拡 散熱処理をした本発明試料(14)~(19)は、未処理の比較例試料 (7)~ (12)に対していずれの寸法においても(BH)maxの回復が見られた。特に、 磁石試料の体積が20mm3より小さく、かつ表面積に対する体積比が3mm-1 より大きい場合、さらには体積が10mm3より小さく、かつ表面積に対する体 積比が5mm-1より大きい場合において、表面改質による磁気特性の回復効果が

1 著しいことが判った。

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、希土類金属を機械加工によって変質損傷した磁石表面に成膜拡散することにより、切断、穴あけ、研削、研磨等の機械加工によって変質損傷した磁石表面層を修復し、磁気特性を大幅に回復させることができる。また、その結果として、微小で、高性能磁石を用いた超小型・高出力モータなどの実現に貢献するものである。

1 0

5

15

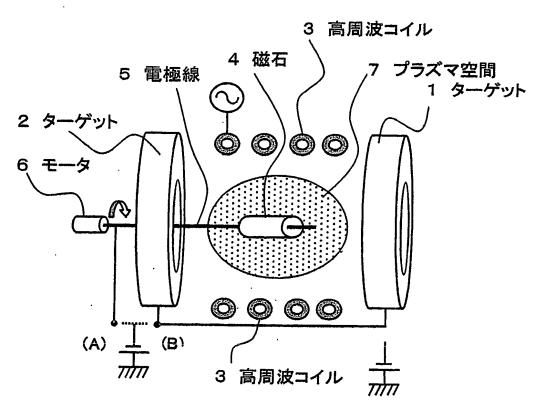
20

## 請求の範囲

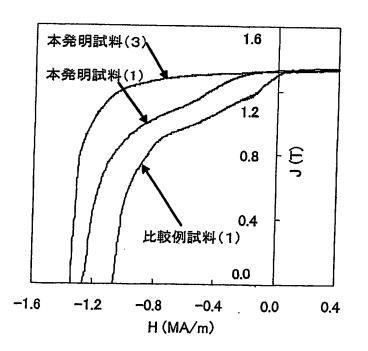
- 1. 磁石プロック素材の切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成された穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状、穴のない円柱又は 角柱形状の希土類磁石であって、該磁石は、表面積/体積の比が2mm<sup>-1</sup>以上で、かつ体積が100mm<sup>3</sup>以下であり、該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石内部にR金属(但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上)を、磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損傷部を改質して(BH)max が280kJ/m³の以上の磁気特性を有することを特徴とする超小型製品用の微小、高性能希土類磁石。
  - 2. 該磁石がNd-Fe-B系又はPr-Fe-B系であり、R金属がDy又はTbであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の微小、高性能希土類磁石。
- 3. 磁石プロックの切断、穴あけ、及び表面研削、研磨等の機械加工により形成 された、変質損傷した表面を有する穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤 形状、穴のない円柱又は角柱形状の希土類磁石を、減圧槽内に支持し、該減圧槽 内で物理的手法によって蒸気又は微粒子化したR金属又はR金属を含む合金(但し、Rは、Y及びNd、Dy、Pr、Ho、Tbから選ばれる希土類元素の1種 又は2種以上)を、該磁石の表面の全部又は一部に3次元的に飛来させて成膜し、かつ該磁石の最表面に露出している結晶粒子の半径に相当する深さ以上に該磁石 内部にR金属を磁石表面から拡散浸透させることによって前記加工による変質損 傷部を改質することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の微小、高

- 1 性能希土類磁石の製造方法。
  - 4. 上記拡散浸透は成膜しながら行うことを特徴とする請求の範囲第3項記載の 微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 5. 物理的手法が、該希土類磁石周辺に配置したR金属又はR金属を含む合金から成る複数のターゲットを、イオン衝撃によって微粒子化させて該希土類磁石表面に膜を形成するスパッタリング法、又はR金属又はR金属を含む合金を溶融蒸発させて発生した粒子をイオン化させて該希土類磁石表面に膜を形成するイオンプレーティング法であることを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 10 6. 所定距離だけ離して対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間に該希土 類磁石を回転又は転動自在に保持してスパッタリングすることにより該磁石の外 表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求の範囲第5項記載の微小、 高性能希土類磁石の製造方法。
  - 7. 対向配置したターゲットの中間のプラズマ空間まで延びる電極線を配置し、
- 15 穴のあいた内表面を有する円筒形状又は円盤形状希土類磁石の穴に該電極線を挿入して保持し、該電極線を回転軸として該磁石を回転させながら微粒子化したR 金属又はR金属を含む合金を飛来させて、該磁石の外表面に均一に成膜するようにしたことを特徴とする請求の範囲第6項記載の微小、高性能希土類磁石の製造方法。
- 20 8. 対向配置したターゲットは該円筒形状又は円盤形状磁石の中心軸方向と同心 状に配置した輪状ターゲットであることを特徴とする請求の範囲第7項記載の微 小、高性能希土類磁石の製造方法。

第1図

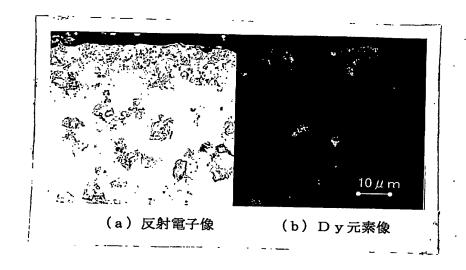


第2図

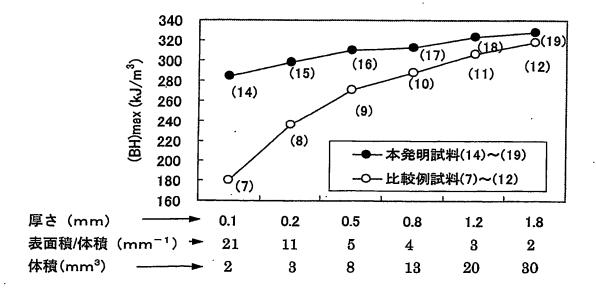


2/2

第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPO	RT .	International application No.	
		PCT/JP2004/0027	720
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01F41/02, 1/04, 7/02		101/012004/002/	38
According to International Patent Classification (IPC) or to both na	tional classification and IP(	:	
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed to Int.Cl <sup>7</sup> H01F41/02, 1/04, 7/02	by classification symbols)		
Inc. 01 noir 41/02, 1/04, //02			
·	•		
Documentation searched other than minimum documentation to the Jitsuyo Shinan Koho 1922–1996	extent that such doors		
1322-1336	TOTOKU JITSUVO Sh	inan Koho 1994-2004	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004	Jitsuyo Shinan To	roku Koho 1996-2004	
Electronic data base consulted during the international search (name	of data base and, where pra	cticable, search terms used)	
	•		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
	appropriate, of the relevan	passages Relevant to c	laim No.
<pre>Y      JP 1-117303 A (Taiyo Yuden 10 May, 1989 (10.05.89),</pre>	Co., Ltd.),	1-8	
Full text			•
(Family: none)			
Y JP 2001-135511 A (Sumitomo	Special Mark 1		
1	special Metals	Co., 1-8	
18 May, 2001 (18.05.01),		1	
Par. Nos. [0022] to [0026], (Family: none)	[0045] to [004	7]	
Y JP 61-170565 A (Fujitsu Ltd			ſ
1 01 August, 1986 (01,08 86)		5-8	
Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)			1
(-daily : none)	•		
			j
			j
X Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family	annex.	
Special categories of cited documents:  A** document defining the general state of the control o	"T" later document public	hed after the intermedian I Cit	
to be of particular relevance		ct with the application but cited to under underlying the invention	r priority erstand
filing date	"X" document of particula	r relevance: the elaiment in	not be
document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	step when the docum	ent is taken alone	nventive
-F	"Y" document of particular considered to involve	r relevance; the claimed invention cannot an inventive step when the docum	ot be
O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.	combined with one or being obvious to a per	more other such documents, such comi	bination
and priority date craining	"&" document member of	the same patent family	ļ
ate of the actual completion of the international search	Date of mailing of the int	ernational gases	
02 April, 2004 (02.04.04)	20 April, 2	2004 (20.04.04)	
ame and mailing address Colored			
ame and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer		

Telephone No.

Facsimile No.
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/002738

A JP 2002-60928 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February, 2002 ((28.02.02), Full text; Figs. 1 to 13 (Family: none)	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N
	A	Co., Ltd.), 28 February, 2002 ((28.02.02), Full text; Figs. 1 to 13	5-8
		·	
		·	
, I			·

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α. Int. Cl<sup>7</sup> H01F 41/02, 1/04, 7/02 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl H01F 41/02, 1/04, 7/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 Y 1-117303 A (太陽誘電株式会社) 1 - 81989.05.10,全文(ファミリーなし) JP 2001-135511 A (住友特殊金属株式会社) Y 1 - 82001.05.18 段落番号【0022】-【0026】, 【0045】-【004 7】 (ファミリーなし) |X|||C欄の続きにも文献が列挙されている。 □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 02.04.2004 20. 4. 2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 5R | 3142 日本国特許庁(ISA/JP) 鈴木 匡明 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-170565 A (富士通株式会社) 1986.08.01,全文,第1-3図 (ファミリーなし)	5 — 8
A	JP 2002-60928 A(松下電器産業株式会社) 2002.02.28,全文,第1-13図(ファミリーなし)	5 – 8
,		
		·